

長野 / 1972年1月22日

① Int.CI. ② 日本分類
C 01 g 15 F 2
C 22 h C 10 II 1

日本国特許庁

③ 特許出願公告

昭47-2424

④ 特許公報

⑤ 公告 昭和47年(1972)1月22日

発明の数 2

(全4頁)

⑥ USP 3,677,906 Filed 1970.5.11
Patented 1971.6.6

1

⑦ 二酸化マンガンの製造方法

⑧ 特 願 昭44-36995
⑨ 出 願 昭44(1969)5月15日
⑩ 発明者 佐々木清也
⑪ 山形市鉄砲町2の18の7
⑫ 出願人 株式会社鉄興社
東京都中央区京橋3の4の8
代理人 弁理士 浅野豊司

図面の簡単な説明

図は電解浴中のカリウム含有量と電解二酸化マンガン中のカリウム含有量との関係を示す。

発明の詳細な説明

本発明はカリウムを含有している酸化マンガン鉱からカリウム含有量の少ない電解法による二酸化マンガン(以下電解二酸化マンガンという)、又は合成法による二酸化マンガン(以下合成二酸化マンガンという)を製造する方法に関するものである。

カリウムを含有する二酸化マンガンを使用して得られた電池、又はこれを原料として得られるフェライトは性能が不良であることはよく知られている。

マンガン源には種々のマンガン鉱石およびマンガンスラグなどがあるが、軟マンガン鉱、硬マンガン鉱、褐マンガン鉱、水マンガン鉱などの酸化マンガン鉱が地殻に広く分布し、その産出量も多く、マンガン含有量も高く、かつ安価であるので酸化マンガン鉱を原料としてカリウム含有量の少ない電解二酸化マンガン又は合成二酸化マンガンを製造することが出来れば工業上非常に有利である。

しかし、酸化マンガン鉱は一般にクリプトメーレン(化学組成は KMn_8O_{16} とされている)を伴うため、カリウム含有量が高く、通常0.5~2.5%のカリウムを含有している。酸化マンガン鉱はまれにカリウム含有量の低いものもあるが、その産

出量は酸化マンガン鉱全体の産出量に比較すればほんの一部にすぎない。

以上の理由により、電解二酸化マンガンおよび合成二酸化マンガンのマンガン源には従来カリウム含有量の極めて少ない炭酸マンガン鉱又はケイ酸マンガン鉱が用いられてきた。しかしこの種のマンガン鉱は埋蔵量が少ないので入手が困難である。

本発明者は産出量の多い前述した酸化マンガン鉱をカリウム含有量の少ない二酸化マンガンのマンガン原料とする目的をもつて、電解二酸化マンガンを製造するさい電解浴中のカリウム濃度と得られる電解二酸化マンガン中のカリウム含有量を求めた結果、第1図に示すように両者の関係はほぼ正比例すること、および2価のマンガニオンを過硫酸、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩又は空気などの酸化剤で酸化して得られる合成二酸化マンガンを製造するさい、製品中に含まれるカリウムの量は前記マンガニオン水溶液中のカリウム含有量に左右されるという知見を得た。さらに本発明者は酸化マンガン鉱を還元ばい焼したのち熱水で抽出することによつて、鉱石中からカリウムを除去することができることを見出して本発明をするにいたつた。

すなわち本発明は酸化マンガン鉱を還元ばい焼して、酸化マンガン鉱中のマンガンを MnO とし、得られた還元ばい焼生成物を熱水で処理してカリウム分を該熱水で抽出除去し、得られた脱カリウム鉱石中のマンガン分を酸で抽出し、ついで抽出液を精製したのち該抽出液中のマンガニオンを電解酸化又は酸化剤で酸化することを特徴とするカリウム分の少ない二酸化マンガンの製造方法を提供するものである。

上記工程中カリウム分を熱水で抽出するさい抽出液のpHはカリウム分が抽出液に溶解するにしたがつて上昇するが、このさい酸を添加するなどの方法によつて抽出液のpHの上昇を抑制すれば、比較的低温度の熱水を抽出液として用いても効率

3

4

よくカリウム分を抽出することができる。

酸化マンガン鉱を還元ばい焼するには酸化マンガニ鉱を微粉碎して、これに重油、炭材などの還元材を加え、得られる混合物をロータリーキルンなどの加熱爐で加熱することにより行なわれる。還元材の添加量は鉱石の種類によつて異なるが、酸化マンガニ鉱中の希酸に不溶な MnO_2 および一部不溶な Mn_2O_3 をほぼ MnO にまで還元するに必要な量、好ましくは得られる還元ばい焼生成物中にこれを希酸で抽出するさい、抽出液中の2価の鉄イオンが酸化されて3価の鉄イオンに転化するに必要な MnO_2 を残留させる量である。還元温度は鉱石の種類により異なるが400～1200°Cの範囲であることが好ましい。

還元ばい焼生成物からカリウム分を抽出するには該生成物に热水を加えて、かくはん、振とうなどの適当な手段で充分に両者を混合し、濾過などの適当な手段によつて固相と液相を分離させる。使用する热水の量は格別限定されないが、還元ばい焼生成物に対して1～3倍量使用すれば充分である。該热水の温度は高ければ高いほど抽出効率がよくなるが、一般的には100°C以上が好ましい。热水で抽出を行なうさい酸などを加えて抽出液のpHを8.5以上好ましくは11.5以下に保つことによつてさらに効率よくカリウム分を抽出することができる。

热水処理によつてカリウム分を抽出した脱カリウム鉱石は希酸と混じてそのマンガニ分を希酸に溶解させ、カリウム分の極めて少ないマンガニ塩溶液を得ることができる。また前記還元ばい焼生成物を热水処理したのち水で洗浄し、固相と洗液の一部との混合スラリーに濃い酸を加えて同様にカリウム分の極めて少ないマンガニ塩溶液を得ることもできる。

得られたマンガニ塩溶液から慣用法にしたがつて除鉄し、必要に応じて銅、ニッケル、コバルト、ヒ素、アンチモンなどの重金属を除去したのち、これを原料として電解酸化又は酸化剤による酸化を行ない、電解二酸化マンガニ又は合成二酸化マンガニを製造する。

本発明によれば、マンガニの損失なく鉱石中のカリウム分を除去することができるので、カリウムを含有する二酸化マンガニ鉱から経済的にカリウム分の少ない電解二酸化マンガニ又は合成二酸化マンガニを製造することができる。

以下本発明を実施例について説明する。

実施例 1

K : 1.0%, MnO_2 : 38.0%, MnO : 14.2%, SiO_2 : 20.7%, Fe_2O_3 : 4.75%, Al_2O_3 : 1.13%, 5 S : 0.02.9%, P : 0.18%を含有する酸化マンガニ鉱を4.0メッシュ以下に粉碎し、重油を還元剤として鉱石1Kg当り3.5mlを配合し、内径300mm、長さ約3mの内熱式ロータリーキルン中でばい焼し、マンガニ分を MnO とした。キルンの焼成温度は800°C、キルン内ガス組成は O_2 : 3～5%, O_2 : 0.2%以下、残りは CO_2 (CO_2 3～7%) であった。ばい焼時間40分で K : 1.2%, MnO_2 : 1.5%, MnO : 53.0% の還元ばい焼生成物が得られた。

15 この還元ばい焼生成物1.5Kgと水3Kgとを5lのかくはん機付き炭素鋼製オートクレーブに装入して加熱し、热水温度185°Cで1時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出終了後濾別し、温水で洗浄しK : 0.25%の脱カリウム鉱石を得た。漏液のpHは約1.3であった。この脱カリウム鉱石に1.2% H_2SO_4 約1.0lを加えて加熱し、60°Cに保つてマンガニ分を浸出し、ついで過酸化水素水を加えて少量溶出した2価の鉄イオンを酸化して3価とし、石灰乳で中和し、濾別して 20 Mn : 6%, K : 0.02% の硫酸マンガニ溶液約9lを得た。 $V/M = 3.233 \text{ ppm}$

この硫酸マンガニ溶液を補給液として下記の条件で電解酸化を行ない、K : 0.04%の電解二酸化マンガニを得た。

30

電解条件

電極	グラファイト
電解温度	90°C
電流密度	1.0A/dm ²
電解液組成	Mn 2%

 H_2SO_4 6%

実施例 2

実施例1のK : 1.2%の還元ばい焼生成物40 2Kgと水2Kgとを5lのかくはん機付き炭素鋼製オートクレーブに装入して加熱し、热水温度185°Cで1時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出中希硫酸を少量ずつオートクレーブ中に圧入し、抽出液のpHを約1.0.5に保つた。抽出終了後濾別し温水で洗浄してK : 0.1.3%の脱カリウム

5 10

6

ム鉱石を得た。ついて実施例1と同様に処理して
Mn : 6 %, K : 0.013 %の硫酸マンガン溶液
を得た。

この溶液に過硫酸ソルモニウム溶液を加えて2
5 脱のマンガンを酸化し、K : 0.03 %の合成二酸化
10 マンガンを得た。

実施例 3

実施例2に記載したMn : 6 %, K : 0.013 %
15 の硫酸マンガン溶液を10 % NaOH 溶液中に滴
加しながらエヤレーションを行ない、2 倍のマン
ガムを3 倍のマンガム水酸化物まで酸化した。

濾別して得た3 倍の水酸化マンガムを50 %硫酸
10 %で処理して不均一化反応を行なわせ、K : 0.08 %
の合成二酸化マンガムを得た。

実施例 4

実施例1のK : 1.2 %の還元ばい焼生成物
15 1.5 %と水3 Kgとを容積5 lのかくはん機付き炭
素鋼製オートクレーブに装入して加熱し、热水温度
135 ℃で3時間カリウム分の抽出を行なつた。
抽出中希硫酸を少量ずつオートクレーブ中に注入
20 して抽出液のpHを約9に保つた。抽出終了後濾
別し温水で洗浄してK : 0.25 %の脱カリウム鉱
石を得た。

実施例 5

実施例1のK : 1.2 %の還元ばい焼生成物1.5 Kg
25 と水3 Kgとを5 lのかくはん機付き常圧がま中に
装入して加熱し、热水温度100 ℃で6時間カリ
ウム分の抽出を行なつた。抽出中希硫酸を少しず
つかま中に添加し抽出液のpHを約9に保つた。
抽出終了後濾別し温水で洗浄してK : 0.43 %の

脱カリウム鉱石を得た。

比較例

実施例1のK : 1.2 %の還元生成物を11 %硫酸
で没出しMn : 6 %, K : 0.15 %の硫酸マン
ガム溶液を得た。この溶液を補給液として実施例
1と同様の電解条件で電解酸化を行ないK : 0.3 %
の電解二酸化マンガムを得た。

またこの硫酸マンガム溶液から実施例2と同様
にして酸化を行ない、K : 0.4 %の合成二酸化マ
ンガムを得た。さらにこの硫酸マンガム溶液から
10 実施例3と同様にして酸化を行ないK : 0.9 %の
合成二酸化マンガムを得た。

特許請求の範囲

1 酸化マンガム鉱を還元ばい焼して酸化マンガ
15 ム鉱石中のマンガムをMnO とし、得られた還元
ばい焼生成物から热水でカリウム分を抽出除去し、
得られた脱カリウム鉱石に酸を加えてマンガム分
を溶解し、ついで得られた溶液を精製したのち該
溶液を電解酸化または酸化剤で酸化することを特
20 徴とするカリウム分の少ない二酸化マンガムの製
造方法。

2 酸化マンガム鉱を還元ばい焼して酸化マンガ
ム鉱石中のマンガムをMnO とし、得られた還元
ばい焼生成物から热水でカリウム分を抽出除去し、
そのさい抽出液のpHを8.5以上11.5以下に制
御し、得られた脱カリウム鉱石に酸を加えてマン
ガム分を溶解し、ついで得られた溶液を精製した
のち該溶液を電解酸化または酸化剤で酸化すること
を特徴とするカリウム分の少ない二酸化マンガ
ムの製造方法。

